

SÉRIE A, N° 360

N° D'ORDRE :

1287.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Gustave GAIN,

Préparateur à la Faculté des Sciences
de l'Université de Paris.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'ACIDE HYPOVANADIQUE
ET QUELQUES-UNS DE SES COMPOSÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 27 février 1908, devant la Commission d'Examen.

MM. LIPPMANN, *Président.*
DITTE, *Examineurs.*
MATIGNON, *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1908



SÉRIE A, N° 560

N° D'ORDRE :

1287.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Gustave GAIN,

Préparateur à la Faculté des Sciences
de l'Université de Paris.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'ACIDE HYPOVANADIQUE
ET QUELQUES-UNS DE SES COMPOSÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 27 février 1908, devant la Commission d'Examen.

MM. LIPPMANN, *Président.*
DITTE, } *Examineurs.*
MATIGNON, }



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1908

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

MM.

Doyen.....	P. APPELL.....	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX, Professeur.	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	L. TROOST.	
	CH. WOLF.	
	RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
Professeurs.....	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	KÖNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOUSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	PELLAT.....	Physique.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
Professeurs adjoints....	P. JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	H AUG.....	Géologie.
	TANNERY.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	RAFFY.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	LE CHATELIER.....	Chimie.
	N.....	Chimie biologique.
	N.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	N.....	Physique.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	HADAMARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
Secrétaire.....	MATRUCHOT.....	Botanique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	DAGUILLON.....	Botanique.
	BOUVEAULT.....	Chimie organique.
	BOREL.....	Théorie des fonctions
	PRUVOT.....	Anatomie comparée.
	CAULLERY.....	Zoologie, Evolution des êtres organisés
	A. GUILLET.	

A MON CHER MAITRE

MONSIEUR ALFRED DITTE,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Témoignage d'inaltérable
et profonde affection.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR

L'ACIDE HYPOVANADIQUE

ET

QUELQUES-UNS DE SES COMPOSÉS.

INTRODUCTION.

La découverte du vanadium remonte à une centaine d'années, mais ce métal ne fut isolé qu'en 1867 par Henry-E. Roscoe ⁽¹⁾.

Les recherches faites avant cette époque furent consacrées uniquement à l'étude de ses minerais. Ces recherches, d'ailleurs, furent nombreuses, car le vanadium se trouve répandu dans une quantité considérable de roches et de minéraux divers. Malheureusement il ne s'y trouve qu'en faible proportion.

Peu de travaux ont été faits sur cet élément et il reste encore beaucoup de points à élucider sur la chimie du vanadium.

Vers 1877, W. Gerland ⁽²⁾, le premier, fit quelques Communications importantes sur ce métal; mais ce n'est véritablement qu'à partir de l'année 1883 qu'il fut étudié

⁽¹⁾ E. ROSCOE, *J. chem. Soc.*, 2^e série, t. VI, 1868, p. 322-350.

⁽²⁾ W. GERLAND, *Ber.*, t. IX, 1876, p. 869-875; t. X, 1877, p. 1513-1516; t. X, 1877, p. 1516-1517; t. X, 1877, p. 2109-2116.

d'une façon remarquable par mon vénéré maître, M. A. Ditte.

C'est sous son inspiration que j'ai entrepris ce travail. Qu'il me permette de lui dire ici toute la gratitude et toute la reconnaissance que je lui garde, pour les savants conseils et les encouragements précieux qu'il n'a cessé de me prodiguer largement pendant le cours de ces années de recherches.

Les Mémoires qu'il a publiés ⁽¹⁾ sur l'acide vanadique, sur ses combinaisons avec les bases alcalines, alcalino-terreuses et organiques, les acides hydrogénés et oxygénés, les vanadates doubles, etc. ont élucidé des questions restées obscures jusque-là et enrichi la Science d'une série de découvertes importantes.

Le vanadium étant un métal qui présente une avidité extraordinaire pour l'oxygène, les combinaisons qu'il forme avec cet élément sont nombreuses. On connaît, en effet, les oxydes suivants : protoxyde, bioxyde, trioxyde, tétroxyde, pentoxyde ou acide vanadique.

L'acide vanadique est le seul de ces oxydes dont l'étude ait été faite presque complètement.

Parmi les autres, il en est un qui présente un intérêt tout particulier, tant par la facilité qu'il possède de se combiner aux divers acides hydrogénés ou oxygénés, aux bases alcalines et alcalino-terreuses, que par les propriétés remarquables de ces combinaisons elles-mêmes : c'est l'acide hypovanadique V^2O^4 , appelé encore quelquefois *acide vanadeux* ou *tétroxyde de vanadium*.

Par le présent travail, nous verrons les rapprochements intéressants que l'étude de cet oxyde nous permettra de faire entre le vanadium et divers autres métaux, ainsi que la place qu'il peut occuper parmi eux.

(1) A. DITTE, *Comptes rendus*, t. XCVI, 1^{er} sem. 1883, p. 846-849; t. CI, 2^e sem. 1885, p. 698-702; t. CI, 2^e sem. 1885, p. 1487-1490; t. CII, 1^{er} sem. 1886, p. 757-759; t. CII, 1^{er} sem. 1886, p. 918-1019.

Actuellement, en effet, on n'est pas encore arrivé à se mettre d'accord sur le rang qu'il doit prendre dans une classification, et les divers savants qui ont entrepris cette étude l'ont successivement classé dans tous les groupes.

C'est ainsi que Thénard, avec juste raison semble-t-il, le plaçait dans le groupe du fer, après le cobalt et le chrome; Berzélius, à la suite de la théorie électrochimique de Davy, le classa entre le chrome et le molybdène, non loin de l'arsenic et du bore; Frémy l'incorpora dans la famille du tungstène, Naquet dans celle de l'or; plus récemment, enfin, Moissan (1) proposa de l'intercaler dans un groupe comprenant le bismuth, le niobium et le tantale.

Ce qu'il y a de certain, c'est que, suivant son degré d'oxydation, le vanadium peut être comparé successivement à divers métaux. Comme nous aurons l'occasion de le voir, il a des liens puissants avec plusieurs d'entre eux, qui nous permettront des rapprochements intéressants.

Je me suis donc particulièrement attaché, dans ce travail, à l'étude de l'acide hypovanadique et de ses nombreuses combinaisons; je l'ai divisée en quatre Parties :

La première est consacrée uniquement à l'acide hypovanadique, sa préparation; ses propriétés;

La deuxième, aux combinaisons qu'il forme avec les hydracides;

La troisième, aux combinaisons qu'il forme avec les acides oxygénés, minéraux ou organiques;

Et enfin, la dernière, à l'étude du groupe des sulfites doubles alcalins.

Avant de passer à la description de ces différents Chapitres, je tiens à adresser encore mes plus sincères remer-

(1) MOISSAN, *Classification des corps simples*.

ciments à M. Matignon, maître de Conférences à la Faculté des Sciences, pour la bienveillance qu'il m'a toujours témoignée et le grand intérêt qu'il n'a cessé de porter à mes recherches.

CHAPITRE PREMIER.

Acide hypovanadique hydraté. Préparation. Propriétés.

HISTORIQUE.

L'existence de l'acide hypovanadique fut signalée pour la première fois en 1830 par Berzélius ⁽¹⁾. Ce savant d'ailleurs le considérait comme étant le trioxyde de vanadium.

Ce n'est que 40 ans plus tard que Henry-E. Roscoe ⁽²⁾ en donna la formule exacte, avec un vague mode de préparation. Nous lisons en effet dans son Mémoire qu'il l'obtenait en réduisant le sulfate de pentoxyde par le gaz sulfureux, ou l'hydrogène sulfuré, ou probablement même par l'acide oxalique.

10 ans plus tard, Guyard ⁽³⁾ annonçait que « la manière la plus facile de le préparer à l'état de pureté consistait à calciner dans un vase de porcelaine fermé le chlorure ou l'oxalate vanadeux ».

Vers la même époque J.-K. Crow ⁽⁴⁾ indiqua lui aussi de nombreux modes de préparation de cet oxyde, mais il n'arriva par aucun de ses moyens à obtenir un corps bien cristallisé, par conséquent bien défini.

D'ailleurs les préparations qu'il donnait étaient plutôt des réactions constatées au cours d'autres recherches. Parmi celles-ci nous trouvons en première ligne : l'oxydation à l'air du trioxyde de vanadium.

(1) BERZÉLIUS, *Traité de Chimie*, t. IV, 1831, p. 642-686.

(2) ROSCOE, *Phil. Trans. R. S.*, t. CLVIII, 1868, p. 1-27.

(3) GUYARD, *Bull. Soc. chim.*, 2^e série, t. XXV, 1876, p. 350-356.

(4) CROW, *J. chem. Soc.*, t. XXX, 1876, p. 453-462.

Or le trioxyde lui-même était peut-être encore plus mal connu que le tétr oxyde.

Un autre moyen consistait à chauffer le chlorure de tétr oxyde (?) (il n'a jamais été obtenu qu'en masse déliquescente) dans un courant d'acide carbonique.

Enfin, un dernier moyen consistait à ajouter goutte à goutte, à la solution de sulfate ou de chlorure hypovanadique, une solution de carbonate sodique. Crow constata qu'il se formait alors un précipité gris d'hydrate d'acide hypovanadique; cet hydrate absorbait rapidement l'oxygène de l'air.

Une fois sec, il constituait une masse amorphe noire, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et dans les alcalis, et à laquelle il attribua la composition $V^2O^4, 7H^2O$.

Je reproduis ici l'analyse faite par Crow lui-même concernant cet hydrate:

	Calculé.	Trouvé.
V	35,05	»
O	21,88	21,87
HO.....	43,06	42,92

Depuis la question ne fut pas reprise et, cependant, elle méritait de l'être.

J'ai pu, en effet, par un moyen très simple, obtenir, en aussi grande quantité qu'on le désire, un hydrate d'acide hypovanadique, très bien cristallisé et par conséquent de composition nettement définie.

Cet hydrate possède à la fois la fonction acide et la fonction basique, d'où son importance extrême.

Il m'a permis d'obtenir, avec une grande facilité, quantité de sels nouveaux, tous bien cristallisés.

Il prend lui-même naissance dans des conditions parfaitement déterminées.

L'historique rapide que je viens de faire de l'acide hypovanadique ne serait pas complet si je n'y ajoutais un dernier résultat obtenu par mon maître. En effet, en 1888

M. Ditte parvint à obtenir le tétr oxyde de vanadium *anhydre*, à l'état cristallisé ⁽¹⁾.

Il y arrivait en réduisant au rouge, par un courant de gaz sulfureux sec, le pentoxyde de vanadium.

Je vais maintenant expliquer avec quelques détails les expériences qui m'ont conduit à la préparation de l'hydrate soluble.

Purification du vanadate d'ammoniaque. — La matière première employée, dans toutes mes recherches sur le vanadium, fut le métavanadate d'ammoniaque



qu'on trouve à peu près pur dans le commerce. C'est une poudre cristalline blanche, légèrement soluble dans l'eau à froid, un peu plus à chaud, mais insoluble dans les dissolutions concentrées de chlorhydrate d'ammoniaque.

Cette propriété, comme nous le verrons plus loin, est précieuse, car elle nous servira pour la séparation et le dosage du vanadium, à l'état d'acide vanadique. Avant d'employer le métavanadate d'ammoniaque, vendu comme pur dans le commerce, par mesure de précaution, je lui faisais subir encore une dernière purification.

Pour cela je le dissolvais dans l'eau bouillante (60^g par litre) en ayant soin d'ajouter à la liqueur quelques centimètres cubes d'ammoniaque, et je filtrais sur un vase au fond duquel se trouvait du chlorhydrate d'ammoniaque pur, en quantité suffisante pour que la dissolution soit saturée à froid.

Le vanadate d'ammoniaque insoluble dans le chlorhydrate se précipitait; il suffisait de filtrer à nouveau pour avoir le vanadate exempt d'impuretés. Enfin un nouveau

(¹) DITTE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XIII, 1888, p. 190-271.

lavage rapide à l'eau froide enlevait les dernières traces de chlorhydrate et il ne restait plus qu'à faire sécher.

Préparation de l'hydrate. — Quand on calcine ce vanadate, on obtient, comme l'a montré M. Ditte, un mélange à proportions variables de tétr oxyde V^2O^4 et de trioxyde V^2O^3 .

Cette opération se fait dans un creuset de terre, à une température ne dépassant pas celle qui correspond au rouge sombre, elle dure une demi-heure environ.

Après refroidissement on trouve dans le creuset une poudre de couleur bleu foncé, qui n'est autre que le mélange des deux oxydes.

Si la calcination a été poussée trop loin, la matière n'est plus homogène, et l'on trouve au milieu de la poudre bleue des portions agglomérées en petits grains très durs, qui ne sont autres que de l'acide vanadique.

Il faudra donc l'effectuer avec précaution. D'ailleurs M. Matignon a montré que les résultats de cette calcination sont très différents, suivant la température à laquelle elle s'effectue, sa durée et les conditions mêmes de l'expérience.

La poudre bleue, mélange de V^2O^3 et de V^2O^4 , est mise à digérer dans un ballon bouchant à l'émeri, avec une solution saturée, dans l'eau bouillie, d'anhydride sulfureux.

De temps en temps il est bon d'agiter cette solution. Au bout de quelques jours on la voit prendre une belle couleur *bleu d'azur*, couleur qui pendant quelques jours encore augmente d'intensité.

Pendant ce temps, la poudre bleu foncé s'est en partie transformée en une poudre bleue très claire, formée de fines aiguilles soyeuses très déliées, disséminées dans la matière non attaquée, et qui constitue, comme nous le verrons par la suite, un sulfite de tétr oxyde.

C'est la liqueur bleue qui, par ébullition, va nous

donner maintenant le tétr oxyde de vanadium hydraté.

Voyons comment cet oxyde prendra naissance.

La liqueur est d'abord filtrée, puis placée dans un ballon et chauffée doucement jusqu'au voisinage de l'ébullition.

On la voit d'abord perdre de l'anhydride sulfureux, en même temps que sa couleur devient de plus en plus foncée.

Le dégagement du gaz sulfureux cesse au bout d'un certain temps, et la liqueur commence à se troubler en déposant sur les parois du ballon une poudre cristalline excessivement fine.

Juste au moment où apparaît ce dépôt cristallin, pour connaître la composition de la liqueur dans laquelle il prend naissance, j'en ai prélevé une certaine quantité que j'ai analysée.

J'ai trouvé qu'elle contenait un sulfite en dissolution répondant à la formule



C'est ce sulfite qui se décompose par la chaleur en perdant de l'anhydride sulfureux au moment du dépôt de la poudre cristalline.

Cette poudre s'attache très fortement aux parois du ballon.

D'ailleurs, sa formation est accompagnée de soubresauts très violents qui, malheureusement, font voler trop souvent le ballon en éclats, projetant dans toutes les directions le liquide bouillant.

Le seul moyen d'éviter cette rupture et les projections qui l'accompagnent est de prendre la précaution d'agiter le ballon pendant toute la durée de l'ébullition. Malgré tout, cette ébullition est tumultueuse et dangereuse. A mesure qu'elle se prolonge, le dépôt cristallin va en augmentant, et pendant le refroidissement il ne fait que croître.

La liqueur est alors vert très foncé, presque noire. Elle est susceptible de déposer encore une nouvelle quantité de cristaux. Pour cela, il suffit d'y faire passer un courant d'anhydride sulfureux; elle reprend aussitôt sa belle couleur bleu d'azur et, par une nouvelle ébullition, elle produit encore une certaine quantité de précipité.

En opérant ainsi successivement plusieurs ébullitions, on arrive à épuiser presque complètement la liqueur de tout l'acide hypovanadique qu'elle contient. Toutefois, après la dernière ébullition et le dernier dépôt, elle reste encore un peu colorée; ce qui s'explique, car elle contient en effet en dissolution un sulfate de V^2O^4 provenant de l'oxydation de l'anhydride sulfureux au contact de l'oxygène de l'air.

Une fois sec, le précipité obtenu dans les diverses ébullitions constitue une poudre cristalline d'une belle couleur *rose lie de vin*.

Il est curieux de noter cette couleur rose très caractéristique que nous ne retrouverons dans aucun autre de nos sels; presque tous, en effet, à quelques rares exceptions près, sont bleus ou verts.

Cette poudre rose, comme le montre l'analyse ci-dessous, n'est autre qu'un hydrate d'acide hypovanadique à 2^{mol} d'eau et répondant à la formule



C'est cet hydrate et la liqueur bleue dans laquelle il a pris naissance qui ont été le point de départ de tous les sels que j'ai obtenus par la suite. Je l'ai préparé un nombre considérable de fois et j'en ai profité pour l'analyser souvent; les résultats obtenus dans ces diverses analyses, résultats qui tous étaient concordants, ont prouvé que l'hydrate se produisait toujours rigoureusement dans les mêmes conditions. Voici d'ailleurs quelques-

unes de ces analyses :

	Calculé.	Trouvé.		
		I.	II.	Moyenne.
V^2O^4	82,17	82,33	81,98	82,15
H^2O	17,83	17,66	18,02	17,84
	100,00	99,99	100,00	99,99

Analyse et dosage du vanadium. — Avant de poursuivre plus loin cette étude, je crois intéressant de rappeler ici les différentes méthodes que j'ai employées au cours de ces recherches pour doser le vanadium.

Ce vanadium, le plus souvent, est ramené directement à l'état d'acide vanadique :

Soit en oxydant l'acide hypovanadique par l'acide azotique, en évaporant à sec dans une capsule de platine et en calcinant : on pèse alors directement à l'état d'acide vanadique anhydre ; soit en utilisant l'insolubilité d'un vanadate alcalin dans le chlorhydrate d'ammoniaque ; dans ce cas, on opère de la façon suivante :

Le sel de tétroxyde, après avoir été dissous dans l'eau, est traité par un oxydant pour transformer V^2O^4 en V^2O^5 . Comme oxydant, j'ai toujours employé l'eau de brome. En chauffant doucement au début, la liqueur ne tarde pas à se troubler, et bientôt apparaît un précipité brun rougeâtre d'acide vanadique. On ajoute de temps en temps une nouvelle quantité d'eau bromée, de façon à oxyder complètement tout l'acide hypovanadique.

Quand cette oxydation est terminée, la liqueur est portée à l'ébullition pour chasser l'excès de brome, et elle est rendue alcaline par de l'ammoniaque qui dissout entièrement l'acide vanadique ; elle est alors complètement incolore.

On y ajoute en faible excès du chlorhydrate d'ammoniaque ; le vanadate d'ammoniaque, étant insoluble dans la dissolution de chlorhydrate, se précipite. La précipi-

tation n'est complète qu'au bout de 24 heures. Après ce laps de temps, le vanadate est jeté sur un filtre et lavé avec soin par de l'eau saturée de chlorhydrate d'ammoniaque; les eaux de lavage sont recueillies et jointes à la liqueur filtrée. Enfin, on opère un dernier lavage à l'alcool, qui enlève l'excès de chlorhydrate.

Le filtre est alors mis à sécher à température très douce. Quand il est sec, on en détache le vanadate qui est mis provisoirement de côté, et le filtre est incinéré dans une capsule de platine. Dans cette même capsule, on calcine enfin le vanadate d'ammoniaque, qui est décomposé et transformé en acide vanadique anhydre. Cet acide, par refroidissement, cristallise très bien.

On pèse alors à l'état d'acide vanadique.

Enfin, dans certains cas, il peut être avantageux, comme l'a indiqué Gerland ⁽¹⁾, de doser le vanadium au moyen d'une solution titrée de permanganate de potasse; la méthode est plus rapide et aussi exacte que la précédente.

M. Matignon a récemment indiqué dans quelles conditions il fallait opérer et se placer pour obtenir un dosage rigoureusement exact.

Dans tous mes calculs, j'ai pris comme poids atomique du vanadium le nombre 51,2, qui a été déterminé en 1904 par MM. Seubert et Meyer.

Propriétés de l'hydrate d'acide hypovanadique. — Comme nous allons le voir, cet hydrate possède des propriétés tout à fait remarquables qui lui donnent un intérêt tout particulier.

Chauffé au contact de l'air jusqu'à fusion, il s'oxyde très rapidement en se transformant en acide vanadique.

Il est très peu soluble dans l'eau à froid; à chaud, 1^l d'eau n'en dissout que quelques décigrammes.

En revanche, il est très soluble dans tous les acides plus

(¹) GERLAND, *Ber.*, t. X, 1877, p. 1516-1517.

ou moins étendus, acides minéraux ou acides organiques. Les dissolutions sont bleues ou vertes.

Soluble également dans les bases alcalines, mais moins que dans les acides. Ces solutions évaporées donnent les hypovanadates correspondants.

Il est oxydé lentement à froid par l'acide nitrique; à chaud, la réaction est beaucoup plus énergique, et $V^2O^4, 2H^2O$ est transformé rapidement en une matière rougeâtre ocreuse qui est de l'acide vanadique pur.

Transformation isomérique de l'hydrate rose. — J'avais été frappé de ce fait que l'hydrate rose, préparé comme nous venons de le dire, changeait de couleur au bout d'un certain temps plus ou moins long, mais qui n'excédait guère 3 semaines à 1 mois.

Il perdait sa belle teinte *lie de vin* pour devenir d'abord brun et enfin *vert olive*.

Par la suite il gardait cette dernière nuance.

Je pensai que mon flacon mal bouché laissait agir l'air humide et que ce changement de couleur était dû à cette humidité.

Pour m'en assurer, je préparai une nouvelle quantité d'hydrate rose que je desséchai avec soin, d'abord entre deux plaques poreuses, puis ensuite dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique. Cet hydrate fut ensuite enfermé dans un tube scellé et mis en observation.

Au bout d'une quinzaine de jours, je ne fus pas peu surpris de constater que, malgré les nombreuses précautions prises, une altération apparaissait dans la matière, à mi-hauteur du tube. Comme précédemment, la teinte rose disparaissait pour faire place à la teinte vert olive.

A ce propos, il n'est pas sans intérêt de rappeler ici que, dans des circonstances tout à fait différentes et d'ailleurs mal définies, Guyard (1) avait constaté que de

(1) GUYARD, *Bull. Soc. chim.*, t. XXV, p. 350.

l'acide hypovanadique anhydre bleu (?), exposé longtemps à l'air, absorbait l'eau et, perdant sa couleur bleue, se transformait en un hydrate précisément de couleur *vert olive*. Malheureusement, Guyard n'a indiqué aucune composition de cet hydrate.

Dans tous les cas, au bout de quelques jours, tout l'hydrate rose contenu dans mon tube scellé avait acquis la teinte *vert olive*.

Dans le cas présent, il était bien difficile d'admettre qu'une hydratation quelconque ait pu se produire; et même se serait-elle produite malgré tout, il y avait de grandes chances pour qu'elle altérât d'abord, comme cela se fait généralement, la matière directement en contact avec l'air et qu'elle gagnât de proche en proche le fond du tube.

Ici rien de semblable.

Mon attention ainsi éveillée, je me demandai quelle pouvait être la cause du phénomène et, pour la rechercher, j'entrepris toute une série d'expériences que je vais maintenant exposer et qui m'ont conduit à conclure *que l'hydrate, sous la forme verte, n'est autre qu'une modification isomérique de l'hydrate sous la forme rose*.

D'ailleurs, les phénomènes de changement de couleur que l'on retrouve dans les sels de tétr oxyde de vanadium, suivant qu'ils sont préparés en partant de l'hydrate rose ou de l'hydrate vert, sont une preuve nouvelle de l'existence de cet isomère.

Ils rappellent, par certains côtés, les curieux phénomènes des sels de sesquioxyde de chrome, découverts et étudiés avec tant de soin par M. Recoura; toutefois, ils semblent moins complexes.

Les travaux concernant ces phénomènes sont forcément longs et minutieux; dans le présent travail, je ne donne qu'un résumé des recherches que j'ai déjà effectuées. J'en poursuis actuellement une étude plus complète, surtout

au point de vue thermochimique, me réservant d'en publier les résultats dans un autre Mémoire.

Un des premiers points dont je m'assurai fut de voir si la modification verte répondait à la même composition que la rose. Pour cela, j'entrepris une série d'analyses de cette forme verte.

Elles ont établi que cette modification verte avait rigoureusement la même constitution que la rose.

Voici d'ailleurs le résultat des analyses concernant cette forme verte :

	Analyse I.	Analyse II.
V ² O ⁴	82,45	82,75
H ² O.....	17,54	17,24
	99,99	99,99

Si nous rapprochons ces nombres de ceux trouvés précédemment pour l'hydrate rose, nous voyons qu'ils correspondent rigoureusement au même corps.

D'ailleurs la moyenne de ces analyses, comparée à l'analyse théorique déjà calculée, donne :

	Calculé pour la forme rose.	Trouvé (moyenne) pour la forme verte.
V ² O ⁴	82,17	82,60
H ² O.....	17,83	17,39
	100,00	99,99

Ces résultats nous permettent de conclure que la forme verte a également pour formule



A la suite de ces analyses, et toujours comparative-ment, je plaçai un même poids de la forme rose, 5^{ds} exactement, dans l'air sec et dans l'air ordinaire.

L'expérience dura 2 mois. Au bout de ce temps, les deux échantillons avaient pris l'un et l'autre la même teinte vert olive.

Ils étaient pesés tous les 8 jours; pour l'un comme pour l'autre, je ne constatai aucune variation de poids.

Je fis une semblable série d'expériences avec la modification verte, même résultat.

Enfin, chacune des formes fut également soumise à l'action de la chaleur. Elles abandonnent toutes les deux 1^{mol} d'eau aux environs de 140° et se transforment en tétr oxyde de vanadium monohydraté



Cet hydrate est noir bleuâtre.

A cette température de 140°, les 300^{mg} d'hydrate rose sur lesquels j'ai opéré ont perdu 27^{mg}. Le même poids d'hydrate vert, à la même température, a perdu 27^{mg}, 2.

Or le poids théorique de la perte de 1^{mol} d'eau, pour 3^{ds} de l'hydrate $\text{V}^2\text{O}^4, 2\text{H}^2\text{O}$, est de 26^{mg}, 7. D'ailleurs, la matière restante analysée m'a donné les résultats suivants :

	Calculé.	Trouvé.	
		Forme rose.	Forme verte.
$\text{V}^2\text{O}^4..$	90,21	89,65	89,83
$\text{H}^2\text{O}...$	9,78	10,34	10,16
	99,99	99,99	99,99

correspondant bien à la formule $\text{V}^2\text{O}^4, \text{H}^2\text{O}$.

Soumis à l'action d'un courant d'hydrogène, vers 200° à 250°, l'hydrate rose et son isomère perdent chacun leurs 2^{mol} d'eau et se transforment l'un et l'autre en une poudre noire, qui n'est autre que l'acide hypovanadique anhydre



Voici d'ailleurs les résultats numériques obtenus :

3^{ds} d'hydrate rose, soumis à l'action de l'hydrogène vers 250°, ont éprouvé une perte de poids de 54^{mg}.

3^{ds} d'hydrate vert, à la même température, ont perdu 52^{mg}.

Dans une deuxième expérience, la perte de poids pour le premier a été de 53^{mg} et, pour le deuxième, de 52^{mg}, 9.

La quantité théorique correspondant au départ des 2^{mol} d'eau étant de 53^{mg}, 4, le corps auquel nous sommes arrivé est bien, dans les deux cas, le tétr oxyde de vanadium anhydre V^2O^4 .

Cet acide qui, hydraté, était très soluble dans les acides étendus, est devenu, après sa déshydratation, presque insoluble, non seulement à froid, mais encore à l'ébullition.

J'ai pu constater aussi que l'acide hypovanadique sous sa forme rose était plus facilement soluble que sous sa forme verte. C'est à l'état d'hydrate rose que je l'ai combiné aux différents acides et bases pour obtenir les divers groupes de sels dont on trouvera plus loin la nomenclature.

Devant ces résultats, déjà significatifs, il me restait encore à vérifier si les mesures thermochimiques allaient être d'accord avec mes prévisions. Car il était naturel de penser, comme l'avait fait M. Recoura, que, si la forme verte était une transformation isomérique de la forme rose, cette transformation devait être accompagnée d'un mouvement thermique dans un sens ou dans l'autre.

C'est ce que l'expérience a vérifié.

L'acide hypovanadique hydraté, rose ou vert, étant peu soluble dans l'eau, je ne pouvais songer à mesurer directement les chaleurs de dissolution correspondantes; je me suis alors adressé à un acide et j'ai choisi l'acide sulfurique.

J'ai dissous successivement dans le calorimètre un même poids d'hydrate rose et d'hydrate vert dans un même poids d'acide sulfurique. Ces poids d'hydrate et d'acide avaient été choisis de façon que la dissolution se fît rapidement, en 2 ou 3 minutes au plus. .

Les conditions les plus favorables pour l'expérience

étaient celles qui correspondaient à 2^{mol} d'acide sulfurique pour 1^{mol} de tétr oxyde.

L'acide sulfurique était pris en solution normale et j'opérais sur 600^{cm^3} .

Voici quels sont les résultats obtenus. Ils représentent comme nombres la moyenne de ceux trouvés dans les diverses séries de mesures.

L'hydrate rose dégage, en se combinant à 2^{mol} d'acide sulfurique pour former le sulfate $2\text{SO}_3\text{V}^2\text{O}^4$,

$$12^{\text{Cal}}, 62;$$

l'hydrate vert, dans les mêmes conditions, dégage seulement

$$10^{\text{Cal}}, 89.$$

Nous ne pouvons dire, toutefois, que la variation de chaleur trouvée ainsi, c'est-à-dire

$$12^{\text{Cal}}, 62 - 10^{\text{Cal}}, 89 = 1^{\text{Cal}}, 73,$$

représente *rigoureusement* la quantité de chaleur qui accompagne la transformation de l'hydrate rose en hydrate vert, car pour cela il faudrait que, dans les deux cas, nous arrivions au même état final. Or il n'en est pas encore ainsi.

Si, en effet, nous examinons les deux dissolutions obtenues, nous constatons que celle provenant de l'hydrate rose est *bleue*, d'un bleu analogue aux sels de cuivre; et celle provenant de l'hydrate *vert olive* est *verte* aussi, d'un vert semblable à celui des dissolutions de certains sels de nickel.

Et nous arrivons alors à cette conclusion intéressante, c'est que la transformation isomérique, la modification de la molécule, se poursuit et persiste jusque dans les sels qui proviennent de l'une ou l'autre forme.

Nous allons constater cependant qu'il nous est possible d'atteindre un même état final.

Ces dissolutions évaporées laissent déposer deux sulfates dont les couleurs sont différentes mais ayant la même composition.

Celui qui provient de l'hydrate rose est vert malachite et celui qui provient de l'hydrate vert est brun verdâtre.

Le premier sulfate, étendu d'eau, se transforme aussitôt en une matière pulvérulente de couleur *bleu très clair* qui, en quelques minutes, se dissout complètement en redonnant la liqueur avec sa couleur primitive bleu foncé.

Le deuxième, étendu d'eau, change aussi immédiatement de couleur et d'aspect. Il devient également *bleu très clair* en donnant une poudre cristalline chatoyante qui, dans l'eau, prend un aspect moiré. Cette forme intermédiaire, comme la précédente, n'existe aussi que pendant quelques instants très courts; elle ne tarde pas à se dissoudre entièrement en redonnant la liqueur verte où elle avait pris naissance.

Il m'a été impossible d'isoler ces deux formes fugitives, mais j'ai pu répéter l'expérience et en constater chaque fois l'existence.

La potasse produit des phénomènes du même genre, sur les deux dissolutions acides précédentes bleue et verte.

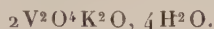
Dans chacune de ces dissolutions, j'ai ajouté de la potasse en quantité équivalente à l'acide sulfurique qui y était contenu.

Voyons d'abord ce qui se passe avec la dissolution bleue provenant de l'hydrate rose.

Dès qu'on ajoute les premières gouttes de potasse la couleur change; elle est d'abord bleu verdâtre, puis verte, vert bleu, vert olive, vert brunâtre; à ce moment la liqueur se trouble, et il apparaît un abondant précipité brun rouge, d'hydrate de tétr oxyde de vanadium; quand tout l'acide sulfurique est saturé la liqueur prend une belle teinte rouge, et le précipité a presque complètement disparu.

Si l'on ajoute un excès de potasse, une nouvelle molécule par exemple, le précipité se dissout entièrement pour former de l'hypovanadate de potasse qui est soluble. La liqueur garde sa belle couleur rouge, en même temps qu'une limpidité parfaite. Au bout de 24 heures, la liqueur est toujours rouge, mais dans le fond du vase se sont déposées de belles paillettes brillantes de couleur brune.

Ces paillettes brillantes que j'ai analysées ne sont autres que l'hypovanadate de potasse



Enfin, si l'on abandonne la liqueur à elle-même, au bout d'une huitaine de jours on constate qu'elle perd sa couleur rouge, les paillettes sont redissoutes et, après quelques jours encore, toute trace de coloration a disparu.

La liqueur est limpide et complètement incolore.

Avec la liqueur verte provenant de l'hydrate vert, les choses se passent un peu différemment.

D'abord, en ajoutant la potasse la liqueur pâlit, puis elle passe successivement par le vert clair et le jaune, revient à ce même vert, puis au vert foncé et insensiblement redescend vers les teintes claires, en même temps qu'un très léger précipité jaune flotte au sein du liquide. Au moment où la molécule est rigoureusement saturée, la liqueur est jaunâtre, très limpide et toute trace de précipité a disparu.

Par un excès de potasse la liqueur conserve sa teinte jaune, mais au bout de 24 heures elle est devenue complètement incolore et très limpide.

Si, à chacune de ces deux dissolutions limpides et incolores, nous ajoutons une même quantité d'acide sulfurique, elles prennent les mêmes colorations, et il est impossible par la suite de distinguer celle provenant de la forme rose ou de la forme verte.

Dans ce cas, l'état final semble donc être le même que dans le cas précédent, mais le chemin parcouru pour y arriver est totalement différent, et les phénomènes qui se produisent en cours de route ne ressemblent en rien à ceux que nous avons observés tout d'abord.

Ce qui frappe particulièrement dans cette dernière action des bases alcalines, c'est l'absence de coloration et surtout la disparition complète de coloration des solutions. On sait, en effet, et nous le verrons par la suite, que tous les composés de l'acide hypovanadique, pour ne pas dire du vanadium, sont doués d'une coloration plus ou moins intense.

Il y a donc de grandes chances pour être en droit de supposer que la molécule subit une transformation profonde et que dans cette molécule V^2O^4 doit exister sous un nouvel état.

Les déterminations thermiques ⁽¹⁾ me donneront, je pense, à ce sujet, des indications précieuses.

Comme on le voit par ce rapide exposé de faits principaux, l'étude de ces phénomènes et de ces transformations multiples est vaste et complexe, et réserve à chaque pas des surprises. On pourrait, avec chaque sel, répéter successivement les mêmes expériences, en prenant soin de le préparer en partant tantôt d'un hydrate, tantôt de l'autre.

J'ai d'ailleurs fait cette vérification pour les chlorures.

Ce que je voulais surtout démontrer, c'est que toutes ces propriétés trouvaient une première explication dans l'existence même de la forme isomérique.

(¹) Voir page 60.

CHAPITRE II.

Action de l'acide hypovanadique sur les acides hydrogénés.

Les hydracides de la famille du chlore, employés en dissolution, réagissent facilement sur l'acide hypovanadique en donnant naissance à divers composés particulièrement intéressants que nous allons examiner successivement; avant, toutefois, je rappellerai les recherches faites jusqu'ici dans cette voie, elles sont d'ailleurs peu nombreuses.

Guyard ⁽¹⁾ et Crow ⁽²⁾ ont essayé d'obtenir le chlorure en faisant chauffer de l'acide vanadique avec de l'acide chlorhydrique concentré. Pour être certains de transformer tout l'acide vanadique en tétroxyde de vanadium, il leur fallait ajouter au mélange du trioxyde de vanadium et de l'alcool, ou de l'hydrogène sulfuré. Ils obtenaient alors une liqueur qui, évaporée à 100°, donnait une masse déliquescence et qu'ils pensaient être un chlorure de tétroxyde.

Guyard indiqua pour les bromure et iodure un mode de préparation analogue et aussi peu précis, sans obtenir d'ailleurs aucun résultat. Depuis, la question ne fut pas reprise; elle méritait cependant de l'être, les résultats qu'elle m'a donnés constituant des propriétés intéressantes.

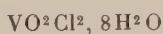
1. Acide chlorhydrique.

La préparation est d'une extrême facilité; il suffit de partir de l'un des deux hydrates d'acide hypovanadique et de le dissoudre dans une solution étendue d'acide chlor-

(1) GUYARD, *Bull. Soc. chim.*, 2^e série, t. XXV, 1876, p. 350-356.

(2) CROW, *J. chem. Soc.*, 2^e série, t. XXX, 1876, p. 453-462.

hydrique, puis d'évaporer lentement à feu doux, 50° à 60° au plus, jusqu'à consistance sirupeuse, et enfin de laisser refroidir dans un dessiccateur. Au bout de 24 heures, la liqueur dépose de très petits cristaux vert foncé qui ne sont autres qu'un chlorure bien défini, répondant à la formule



établie d'après l'analyse suivante :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
VO ²	27,85	27,30	28,12
Cl.....	23,82	23,58	22,93
H ² O	48,33	49,10	48,94
	100,00	99,98	99,99

Ce chlorure est facilement soluble dans l'eau, il est d'ailleurs légèrement déliquescent; sa solubilité est beaucoup diminuée par la présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique.

Si nous partons de l'hydrate rose, nous donnons naissance à un chlorure bleu; au contraire, en partant de la forme verte, nous obtenons un chlorure vert.

Nous avons vu le rapprochement intéressant que nous avons pu faire entre le vanadium et le chrome au sujet des deux formes isomériques du tétroxyde, nous allons voir maintenant apparaître un nouveau rapprochement inattendu entre le vanadium et le cobalt.

C'est qu'en effet le chlorure de tétroxyde de vanadium, qu'il provienne d'un hydrate ou d'un autre, jouit absolument de la même propriété que le chlorure de cobalt: comme lui ses solutions peuvent changer de couleur dans deux conditions principales, qui sont l'action de l'acide chlorhydrique ou l'élévation de température.

Et, comme nous allons pouvoir le vérifier, l'analogie

est plus grande encore, puisque les solutions de bromure et d'iodure subissent, elles aussi, de semblables modifications de couleur.

La solution du chlorure provenant de l'hydrate rose est bleue; en y ajoutant un excès d'acide chlorhydrique, elle vire au *brun rouge*; étendue d'eau à nouveau, elle reprend sa couleur primitive.

Celle qui provient de l'hydrate vert olive est *verte*, par un excès d'acide chlorhydrique elle devient *rouge* et reprend sa teinte verte par une nouvelle addition d'eau.

Comme on le voit, le phénomène est en tous points semblable à celui des chlorures de cobalt hydratés, M. Engel en a donné une explication détaillée ⁽¹⁾. Ces changements de couleur sont dus à la formation d'un chlorhydrate de chlorure qui prend naissance au contact de l'acide chlorhydrique.

Si l'existence de ces chlorhydrates ne fait aucun doute, ils sont malheureusement difficiles à isoler, jusqu'ici je n'ai pu les obtenir séparément.

D'ailleurs, il en est de même pour le chlorhydrate de chlorure de cobalt : M. Engel ne l'a pas isolé non plus, et il n'a pu que prévoir sa composition.

Comme dernière propriété du chlorure de tétr oxyde, j'indiquerai encore la suivante : après dessiccation, l'hydrate de chlorure de cobalt se présente sous l'aspect d'une poudre amorphe, qui est très facilement réductible par l'hydrogène.

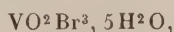
2. Acide bromhydrique.

Le bromure se prépare comme le chlorure; l'hydrate s'y dissout admirablement bien, en donnant une belle liqueur verte qui, mise à évaporer, laisse déposer de très

(1) ENGEL, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. VI, 1891, p. 239.

beaux cristaux verts ayant la couleur de certains sels de nickel.

Ces cristaux se présentent sous l'aspect de grandes tables rectangulaires agissant sur la lumière polarisée, ils correspondent à la formule



comme le montrent les chiffres ci-après :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
VO ²	26,09	20,7	19,58
Br.....	58,11	57,24	59,03
H ² O.....	21,80	22,05	21,37
	100,00	99,99	99,98

C'est un corps très soluble dans l'eau ; cette solution est d'un rouge intense ; si on lui ajoute un excès d'acide bromhydrique elle devient bleu foncé, en formant un bromhydrate de bromure, et reprend sa couleur rouge par une nouvelle addition d'eau.

Ce qui se passe ici pour le bromure est donc tout à fait analogue à ce que nous avons trouvé pour le chlorure.

3. *Acide iodhydrique.*

Toujours même mode de préparation. L'hydrate d'acide hypovanadique se dissout bien dans l'acide iodhydrique, en donnant une dissolution rouge, qui est chauffée lentement au bain-marie. En poursuivant plus loin l'évaporation j'ai eu souvent des difficultés, car le produit qui se déposait, à cause probablement d'un excès d'acide iodhydrique, était mélangé de cristaux d'iode dont il était impossible de le séparer, aussi je n'ai jamais pu faire cristalliser convenablement cet iodure, je ne l'ai donc obtenu qu'en dissolution.

Cette dissolution est rouge, elle change également de couleur par un excès d'acide iodhydrique et devient alors bleu verdâtre; ce changement de teinte est dû ici, probablement encore, à la formation d'un composé intermédiaire, un iodhydrate d'iodure.

CHAPITRE III.

Action de l'acide hypovanadique sur les acides oxygénés.

I. — ACIDES MINÉRAUX.

L'acide hypovanadique se combine à tous les acides oxygénés pour donner les sels correspondants. J'en ai préparé une grande quantité en partant de l'hydrate $V^2O^4, 2H^2O$; j'ai obtenu les autres en m'adressant à la liqueur bleue, au sein même de laquelle cet hydrate, comme nous l'avons vu, a pris naissance.

Dans ce qui va suivre, chaque fois que je m'en servirai, je désignerai simplement cette liqueur sous le nom de *liqueur bleue*, sans rappeler ni son origine, ni sa composition (1).

1. *Acide sulfureux.*

L'étude des sulfites de tétroxyde de vanadium, lorsque j'ai abordé la question, était entièrement à faire; un seul sulfite, en effet, avait été signalé par MM. J. Koppel et Behrendt (2). Ils l'obtenaient par l'action de l'anhydride sulfureux sur l'acide vanadique. C'était une poudre *brun foncé* (?) qui exposée à l'air finissait par perdre du SO^2 et à laquelle ils ont attribué la formule



(1) Voir p. 8 et 10.

(2) Ber., t. XXXIV, 1901, (III), p. 3929-3936.

Comme nous allons le voir, cette couleur brun foncé est tout à fait anormale; dans la série des sulfites, même dans celle plus nombreuse des sulfates, tous les sels appartenant à ces deux séries, sans aucune exception, ont des couleurs bleues ou légèrement verdâtres.

La préparation de l'acide hypovanadique m'a d'elle-même conduit à l'étude de ces sulfites.

Nous avons déjà vu que la liqueur dans laquelle prend naissance cet acide contient un sulfite en dissolution répondant à la formule ⁽¹⁾



nous allons voir qu'il est très facile d'isoler un certain nombre de sulfites, tous parfaitement définis.

Revenons aux aiguilles soyeuses dont j'ai signalé précédemment l'apparition ⁽²⁾ et qui prennent naissance quand on met la matière, provenant de la calcination du vanadate d'ammoniaque, au contact d'une dissolution saturée d'anhydride sulfureux.

J'ai prélevé une certaine quantité de ces cristaux, mais comme ils restent mélangés de matière bleu foncé non attaquée, j'ai pris la précaution de les redissoudre dans la liqueur bleue, où ils avaient pris naissance, en chauffant cette liqueur au bain-marie vers 60° environ.

Quand toutes les aiguilles sont dissoutes, la liqueur est filtrée, mise à refroidir et ensuite placée dans un dessiccateur; après une nuit d'évaporation j'ai trouvé les parois et le fond du cristallisoir entièrement tapissés de cristaux *bleu clair*, que j'ai recueillis et séchés sur porcelaine dans une atmosphère de SO².

Leur formule est



⁽¹⁾ Voir p. 8.

⁽²⁾ Voir p. 7.

L'analyse a, en effet, donné les résultats suivants :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
V ² O ⁴	47,15	47,05	47,56
SO ²	27,28	28,13	27,08
H ² O.....	25,56	24,79	25,35
	99,99	99,97	99,99

A la longue ce sulfite s'altère légèrement au contact de l'air humide, il devient vert foncé; au contraire, conservé dans une atmosphère de SO², ou sous une couche du liquide bleu, il conserve sa couleur bleue.

Si, au lieu d'opérer comme nous venons de le faire, nous ajoutons au liquide bleu un peu d'eau bouillie et que nous fassions passer dans tout le mélange, chauffé au bain-marie, un courant prolongé d'anhydride sulfureux, les aiguilles se dissolvent assez vite, et la liqueur filtrée et mise à évaporer dans le vide donne rapidement, à sa surface, une croûte cristalline bleue, qui est encore un nouveau sulfite, dont la composition répond à la formule



sulfite qui, lui aussi, est soluble dans l'eau. En voici l'analyse :

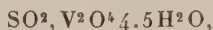
	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
V ² O ⁴	41,66	41,29	42,12
SO ²	32,00	31,84	32,18
H ² O.....	26,33	26,85	25,66
	99,99	99,98	99,96

Nouveau sulfite par évaporation de la liqueur bleue elle-même. Cette évaporation se fait dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique et de la potasse.

A mesure que la liqueur se concentre elle devient verte

et sirupeuse et finit par abandonner une matière vert foncé, très friable, mais ne présentant aucun caractère de cristallisation.

Elle est peu soluble dans l'eau froide, très rapidement à chaud. Elle contient



comme le montre l'analyse :

	Calculé pour $\text{SO}^2\text{V}^2\text{O}^4, 4,5\text{H}^2\text{O}$.	Trouvé.	
		I.	II.
$\text{V}^2\text{O}^4 \dots$	53,37	53,00	53,18
$\text{SO}^2 \dots$	20,58	19,70	20,79
$\text{H}^2\text{O} \dots$	26,04	27,33	26,11
	99,99	100,03	100,08

Si la même liqueur bleue primitive est évaporée encore dans le vide, mais seulement sur l'acide sulfurique, il arrive un moment où elle dépose de très petits cristaux de couleur bleu ciel, baignés dans une eau mère également bleue et qui est recueillie pour une nouvelle évaporation. Ces cristaux sont séchés sur porcelaine, dans une atmosphère d'anhydride sulfureux.

Quand ils sont secs, ils constituent un sulfite analogue au sulfite $\text{V}^2\text{O}^4, 2\text{SO}^2, 6\text{H}^2\text{O}$ trouvé précédemment, mais beaucoup plus hydraté; ils contiennent en effet 16^{mol} d'eau et répondent par conséquent à la formule



ainsi que le prouve l'analyse :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
$\text{V}^2\text{O}^4 \dots$	28,52	27,70	28,12
$\text{SO}^2 \dots$	22,00	21,90	22,43
$\text{H}^2\text{O} \dots$	49,48	50,40	49,43
	100,00	100,00	99,98

Les eaux mères, évaporées à leur tour au-dessus de l'acide sulfurique, déposent à la longue de nouveaux cristaux bleus semblables aux précédents, n'en différant que par le nombre de molécules d'eau.

Ils contiennent, en effet,



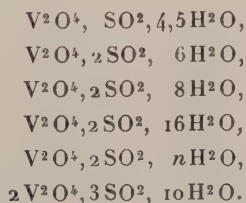
comme l'indiquent les nombres suivants :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
$\text{V}^2\text{O}^4 \dots$	37,90	37,66	37,10
$\text{SO}^2 \dots$	29,22	29,00	28,93
$\text{H}^2\text{O} \dots$	32,88	33,33	33,96
	100,00	99,99	99,99

Enfin il existe encore un dernier mode de préparation, c'est peut-être d'ailleurs le plus facile; il consiste à saturer, par l'hydrate d'acide hypovanadique, une solution concentrée et chaude de gaz sulfureux; la liqueur est bleue; par refroidissement et évaporation lente, elle dépose, au bout de quelques jours, de petits cristaux bleus, qui ont la même composition que les sulfites décrits plus haut, de formule générale



En résumé, par ces différents moyens, j'ai pu préparer les sulfites suivants :



2. *Acide sélénieux.*

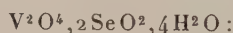
Les combinaisons de l'acide sélénieux avec l'acide hypovanadique n'ont pas été étudiées, j'ai donc essayé de les obtenir. Après plusieurs échecs et tâtonnements, j'ai pu cependant isoler un sélénite; mais, comme on va le voir, sa préparation est assez difficile.

Je constatai d'abord qu'une dissolution d'acide sélénieux dissolvait assez facilement l'hydrate $V^2O^4, 2H^2O$; cette dissolution était même accompagnée d'un assez fort dégagement de chaleur; sa couleur était bleue.

En concentrant la liqueur, elle devint brunâtre. En poursuivant l'évaporation, tout se transforma en une masse gélatineuse. Reprise par une nouvelle dissolution d'acide sélénieux, cette masse gélatineuse y était en partie soluble, en donnant une liqueur bleu verdâtre.

Cette liqueur filtrée était mise à évaporer dans le vide. Au bout d'un mois, elle était en partie évaporée, et tout le fond du vase était tapissé de très petits cristaux microscopiques, faiblement colorés en bleu et noyés au milieu d'une masse gommeuse bleuâtre.

Soigneusement séparés, lavés rapidement et séchés avec soin, ces cristaux constituent un sélénite de tétr oxyde de vanadium, répondant à la formule



	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
V^2O^4	36,08	35,93	36,12
SeO^2	48,26	49	48,56
H^2O	15,65	15,02	15,30
	99,99	99,95	99,98

soluble dans l'eau en donnant une dissolution bleue.

3. *Acide sulfurique.*

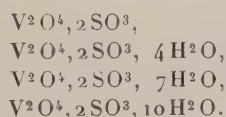
Les combinaisons formées par l'acide hypovanadique avec l'acide sulfurique sont nombreuses et jusqu'ici il n'a pas été signalé moins de quatorze sulfates; les divers auteurs qui se sont occupés de leur étude ont trouvé chacun des résultats différents.

La première étude vraiment un peu sérieuse et systématique qui fut faite sur cette série de sels est due à Gerland ⁽¹⁾ et Crown ⁽²⁾.

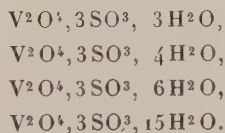
Ils préparaient les sulfates en dissolvant de l'acide vanadique dans l'acide sulfurique concentré, en réduisant par le gaz sulfureux et en évaporant au bain-marie.

Le trisulfate obtenu par ce procédé, traité par l'alcool absolu, se transformait en bisulfate. Voici d'ailleurs la composition des différents sulfates signalés par ces auteurs.

Bisulfates :



Trisulfates :



Malheureusement Crown et Gerland n'ont obtenu la plupart de ces sulfates qu'à l'état de masses gommeuses ou de poudres déliquescentes.

Depuis, l'étude en a été reprise par MM. Koppel et

⁽¹⁾ GERLAND, *Ber.*, t. IX, 1876, p. 869-875.

⁽²⁾ CROWN, *Chem. Soc.*, t. XXX, 1876, p. 457.

C. Behrendt (1); ils les préparaient d'une façon analogue en faisant évaporer les solutions réduites par SO^2 , à des températures plus ou moins hautes.

Plus heureux que Crown et Gerland, ils ont pu obtenir ces différents sulfates en poudres microcristallines.

J'ai pu moi-même, en suivant un mode de préparation tout à fait différent, obtenir un certain nombre de sulfates nouveaux très bien définis et surtout très bien cristallisés.

La matière première employée dans toutes ces préparations est soit l'hydrate d'acide hypovanadique, soit la liqueur bleue, soit encore un des sulfites précédents.

Voici d'ailleurs les diverses expériences qui m'ont conduit à ces sels :

1° *Sulfate neutre*. — Je l'ai obtenu en dissolvant, dans une quantité déterminée d'acide sulfurique, la quantité équivalente d'acide hypovanadique et en évaporant très lentement la liqueur; la température ne dépassait guère 50° à 60° .

Quand elle était suffisamment concentrée, elle déposait par refroidissement de très beaux cristaux prismatiques bleu foncé atteignant jusqu'à 1^{cm} de longueur.

Presque toujours ces cristaux étaient groupés autour d'un centre ou maclés. Ils attirent assez facilement l'humidité de l'air.

Ils correspondent à la formule



en effet, on a :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
V^2O^4	38,24	37,53	38,85
SO^3	36,86	37,00	36,21
H^2O	24,89	25,45	24,92
	99,99	99,98	99,98

(1) *Ber.*, 3^e série, t. XXXIV, 1901, p. 3929; *Z. anorg. Chem.*, t. XXXV, 1903, p. 160.

Ce sulfate est très soluble dans l'eau, et sa dissolution conserve sa belle couleur bleue.

2° J'ai pu, par le même procédé, en opérant sur des quantités théoriquement calculées, obtenir le bisulfate



matière bleue, très claire, en poudre microcristalline.

3° Si maintenant, sans aucune précaution, nous dissolvons de l'hydrate d'acide hypovanadique dans deux dissolutions acides, l'une faiblement et l'autre en contenant un excès, nous obtenons deux liqueurs bleues très limpides. Elles sont d'abord évaporées lentement à feu très doux jusqu'à consistance sirupeuse, puis après refroidissement placées dans le vide.

Au bout de quelques jours, elles déposent l'une et l'autre des poudres microcristallines de couleur bleu clair, la seconde, provenant de l'excès d'acide, étant encore plus claire que la première.

Ces poudres sont retirées des eaux mères et mises à sécher, sur de la porcelaine déglazée, à l'abri de l'humidité de l'air et au-dessus de l'acide sulfurique et de la potasse.

Quand elles sont sèches, elles conservent leur belle couleur bleue et constituent, comme le montrent les analyses ci-dessous, deux sulfates répondant respectivement aux formules



et



	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
$\text{V}^2\text{O}^4 \dots$	22,93	22,90	23,09
$\text{SO}^3 \dots$	49,72	49,87	49,14
$\text{H}^2\text{O} \dots$	27,35	27,21	27,76
	100,00	99,98	99,99

4° La seconde analyse a donné :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
V ² O ⁴	21,22	20,81	21,67
SO ³	51,15	51,07	52,00
H ² O.....	27,62	28,11	26,31
	99,99	99,99	99,98

Ces deux sulfates sont très solubles dans l'eau froide. Ils sont très avides d'eau et, malgré toutes les précautions prises, ils tombent rapidement en déliquescence, en formant des liquides sirupeux bleus.

Comme on le voit par ces divers exemples, la composition du produit définitif dépend des quantités d'hydrate et d'acide sulfurique mis en présence.

5° J'ai pu obtenir encore un nouveau sulfate en partant directement de la liqueur bleue.

150^{cm³} environ de cette liqueur sont mis à bouillir avec quelques gouttes d'acide sulfurique; à mesure que l'ébullition se prolonge, la liqueur devient d'un bleu plus foncé dès qu'elle commence à dégager les premières fumées blanches d'acide sulfurique, et après refroidissement elle est portée dans le vide.

Au bout de quelques jours, elle est évaporée en partie et tout le fond du cristalliseur est tapissé d'une couche épaisse de très beaux cristaux de couleur bleu d'azur et d'ailleurs très difficiles à arracher.

Ce sel, une fois sec, conserve sa belle couleur bleue rappelant étrangement la couleur de la dissolution dans laquelle il a pris naissance et ressemblant beaucoup au sulfate de cuivre.

Il est représenté par la formule



En voici l'analyse :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
V^2O^4	31	31,17	31,43
SO^3	37,53	38,49	37,87
H^2O	31,46	30,33	30,68
	99,99	99,99	99,98

Ce sulfate est facilement soluble dans l'eau froide, il se dissout très vite dans l'eau bouillante. Soumis à l'action de la chaleur il devient d'abord bleu très clair, en perdant de l'eau. A température plus élevée, il abandonne son acide sulfurique et, au rouge, il se transforme en V^2O^5 .

6° En partant du sulfite qui se dépose dans la liqueur bleue et qui a pour formule, comme nous l'avons vu, $2V^2O^4, 3SO^2, 10H^2O$, j'ai pu obtenir encore un autre sulfate.

Ce sulfite, qui est très soluble dans l'eau pure, l'est également dans l'eau additionnée d'acide sulfurique. J'en dissous d'abord une certaine quantité dans de l'eau faiblement acidulée et j'évapore la liqueur sur feu doux jusqu'à consistance sirupeuse. Elle est ensuite placée dans le vide.

Au bout de 8 jours elle dépose en grande abondance de beaux cristaux de couleur bleu turquoise qui à l'analyse ont fourni les chiffres suivants :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
V^2O^4	28,02	27,91	28,32
SO^3	41,07	40,59	40,95
H^2O	30,90	31,48	30,71
	99,99	99,98	99,98

qui permettent de leur attribuer la formule



Ces cristaux sont très stables et se conservent bien

sans subir d'altération. Ils sont eux aussi très solubles dans l'eau et se décomposent sous l'action de la chaleur.

7° En opérant comme précédemment, avec le même sulfite, mais en présence d'un grand excès d'acide sulfurique, j'ai obtenu un dernier sulfate de couleur bleu vert, très bien cristallisé également, stable, et ne semblant pas s'altérer sensiblement.

Ce sulfate répond à la formule



Voici les résultats de l'analyse :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
V^2O^4	26,11	26,25	25,71
SO^3	44,61	44,43	44,72
H^2O	29,26	29,31	28,46
	99,98	99,99	99,89

Il est très soluble dans l'eau et décomposable par la chaleur.

Comme on le voit, tous ces sulfates se préparent avec une facilité extrême, et en aussi grande quantité qu'on le désire. Ils sont tous très bien cristallisés et constituent un groupe homogène. Par le Tableau récapitulatif ci-dessous il sera facile de constater qu'ils ont tous une couleur variant du bleu intense au bleu très clair, et que les plus colorés sont ceux qui contiennent le moins d'acide sulfurique. Enfin les molécules d'eau de cristallisation augmentent en même temps que la quantité d'acide sulfurique.

$\text{V}^2\text{O}^4, \text{SO}^3, 3\text{H}^2\text{O}$	bleu très intense
$\text{V}^2\text{O}^4, 2\text{SO}^3, 5\text{H}^2\text{O}$	bleu intense
$\text{V}^2\text{O}^4, 2,5\text{SO}^3, 9\text{H}^2\text{O}$..	bleu d'azur
$\text{V}^2\text{O}^4, 3\text{SO}^3, 10\text{H}^2\text{O}$...	bleu turquoise
$\text{V}^2\text{O}^4, 3,5\text{SO}^3, 10\text{H}^2\text{O}$..	bleu vert
$\text{V}^2\text{O}^4, 4,5\text{SO}^3, 11\text{H}^2\text{O}$..	bleu clair
$\text{V}^2\text{O}^4, 5\text{SO}^3, 12\text{H}^2\text{O}$...	bleu très clair.

4. *Acide sélénique.*

Jusqu'ici rien encore n'a été fait au point de vue des combinaisons de l'acide sélénique avec l'acide hypovanadique; il faut dire que, jusqu'à ces dernières années, l'acide sélénique était difficile à obtenir, mais la préparation très simple qu'en a donnée M. Metzner ⁽¹⁾ permet d'en obtenir de grandes quantités.

Toutefois je dois dire que les sélénates sont beaucoup plus difficiles à obtenir que les sulfates; j'ai pu cependant en obtenir deux bien définis.

L'hydrate d'acide hypovanadique est facilement soluble dans les solutions plus ou moins étendues d'acide sélénique.

La liqueur prend une belle couleur bleue. Après 15 jours d'évaporation dans le vide, elle dépose une poudre microcristalline qui, desséchée, est de couleur bleu clair.

Elle attire l'humidité et tombe à la longue en déliquescence.

Elle contient



comme le montre l'analyse :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
V^2O^4	22,53	22,40	23,04
SeO^3	60,35	59,12	60,41
H^2O	17,12	18,45	16,54
	<u>100,00</u>	<u>99,97</u>	<u>99,99</u>

En opérant de la même façon, mais en présence d'un

(1) METZNER, *Composés du sélénium et du tellure*, 1898, p. 7.

excès d'acide sélénique, il se dépose encore un deuxième séléniate, mais beaucoup plus difficilement; ce n'est qu'après un mois de séjour dans le vide qu'il commence à se former.

C'est encore un sel bleu, plus clair que le précédent, mais aussi plus avide d'eau, et qui tombe très rapidement en déliquescence, s'il est conservé sans précaution. Comme le montre l'analyse, il est plus riche en acide sélénique que le précédent.

Il a pour formule



ayant donné à l'analyse les nombres :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
V^2O^4	16,92	16,70	17,15
SeO^3	64,72	64,90	64,21
H^2O	18,35	18,38	18,63
	99,99	99,98	99,99

Comme on le voit, ces deux séléniates ne diffèrent des deux sulfates suivants :



que par le nombre des molécules d'eau.

Au point de vue de leurs propriétés ils ne présentent absolument rien de particulier.

3. *Acide azotique.*

Quand on fait agir de l'acide azotique plus ou moins concentré sur de l'hydrate d'acide hypovanadique, il s'y

dissout rapidement en donnant d'abord une solution bleue; mais si l'on chauffe doucement cette liqueur, ou si on l'évapore dans le vide, elle ne tarde pas à se décolorer; puis l'acide hypovanadique s'oxyde lentement pour se transformer enfin en un hydrate d'acide vanadique qui se précipite en gros flocons rouge brique au sein de la liqueur.

En évaporant complètement, en faisant sécher cet acide et en le calcinant dans un creuset de platine, on obtient alors l'acide vanadique anhydre. C'est, comme je l'ai déjà signalé, un moyen très commode et que j'ai souvent employé pour doser l'acide hypovanadique.

Ne pouvant, par ce procédé, obtenir d'azotates d'acide hypovanadique, j'ai pensé qu'en partant des azotates alcalins il serait peut-être possible d'arriver à un résultat.

Je constatai d'abord que l'hydrate de tétr oxyde se dissolvait bien dans les solutions concentrées d'azotates alcalins, mais jusqu'ici je n'ai jamais pu arriver jusqu'à l'azotate cherché, les solutions étant décomposées bien avant que n'apparaisse aucune trace de cristaux.

Malgré tout, je n'ai pas abandonné la question et, tout en paraissant au premier abord délicate à résoudre, je ne désespère pas de la réaliser un jour.

6. *Acide azoteux.*

En revanche et contrairement à ce qu'on aurait pu supposer, l'acide azoteux donne, relativement avec facilité, des combinaisons doubles avec l'acide hypovanadique.

Directement ces combinaisons sont très difficiles à obtenir, mais il n'en est plus ainsi si l'on s'adresse aux azotites eux-mêmes.

J'ai pu en effet, avec les azotites de potasse, de soude et d'ammoniaque, en préparer un certain nombre.

Il est bon de noter dès maintenant une particularité intéressante relative à ces sels doubles.

Contrairement à tous les autres obtenus au cours de ces recherches, ceux-ci abandonnent les couleurs bleue et verte, que nous avons été habitués à rencontrer jusqu'ici, et que nous retrouverons encore par la suite.

Ces azotites au contraire sont incolores ou légèrement jaunâtres. Ils sont très solubles dans l'eau, en donnant des dissolutions également incolores, ou très faiblement colorées en jaune.

Mais, propriété tout à fait curieuse, si aux dissolutions de ces azotites on ajoute quelques gouttes d'un acide, acide sulfurique par exemple, elles se décomposent aussitôt en dégageant des torrents de vapeurs rutilantes, en même temps qu'elles prennent immédiatement la couleur bleue, dont nous avons si souvent parlé.

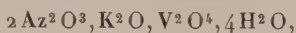
1° *Azotite double de potasse et d'acide hypovanadique*. — J'ai pu le préparer en dissolvant de l'hydrate de tétr oxyde dans une dissolution très légèrement chauffée d'azotite de potasse.

La dissolution est incolore et légèrement laiteuse; une nouvelle quantité d'azotite la rend limpide.

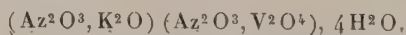
Elle est alors évaporée le plus rapidement possible dans le vide sur de la chaux vive; malgré tout, ce n'est qu'au bout d'un mois qu'elle dépose dans le fond du cristalliseur de petits cristaux incolores.

Après avoir décanté le liquide qui les surmonte, ils sont mis à sécher sur de la porcelaine dégourdie, toujours en présence de chaux vive.

Une fois secs, ils sont constitués par de petits prismes hexagonaux très réguliers répondant à la formule



c'est-à-dire



En voici l'analyse :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
V ² O ⁴	34,29	33,92	34,43
Az ² O ³	31,40	32,00	31,93
K ² O.....	19,43	18,77	19,63
H ² O.....	14,87	»	»
	99,99		

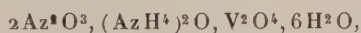
Cet azotite est relativement stable, c'est le plus facile à obtenir.

2° *Azotite double d'ammoniaque et de V²O⁴*. — Il se prépare d'une façon analogue au précédent, mais l'hydrate de tétroxyde ne se dissout pas immédiatement dans la dissolution d'azotite ammoniacal.

C'est seulement au bout de quelques jours que la dissolution est complète; elle est incolore.

Mise à évaporer, elle dépose des cristaux prismatiques analogues aux précédents, mais légèrement jaunâtres.

Ils ont pour formule



qu'on peut encore écrire



L'analyse a en effet donné :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
V ² O ⁴	34,72	34,01	34,58
(AzH ^H) ² O. .	10,88	11,02	10,26
Az ² O ³	31,79	30,92	31,53
H ² O.....	22,59	»	»
	99,98		

Ce sel est très instable. Quand on le chauffe il se décompose rapidement en donnant des vapeurs rutilantes.

Quand on le laisse tomber dans le fond d'un tube légèrement chauffé, il déflagre violemment avec flamme.

Quand on le projette dans l'eau il s'y dissout en produisant un bruit analogue à celui que fait l'anhydride phosphorique dans les mêmes conditions.

Les acides le décomposent énergiquement.

3^e *Azotite double de soude et de V^2O^4 .* — Cet azotite est très instable et difficile à obtenir cristallisé.

En opérant comme précédemment, la solution, après un long séjour dans le vide, dépose une matière blanche non cristallisée mais cependant homogène et, comme le montrent les analyses ci-dessous, de composition relativement constante.

Cette matière exposée à l'air s'altère très rapidement et se colore jusqu'à devenir verdâtre.

Elle est très facilement décomposée par la chaleur.

<i>Analyse :</i>		Trouvé.	
		I.	II.
V^2O^4	40,00	37,20	41,28
Na^2O	14,90	16,28	13,12
Az^2O^3	36,53	39,51	37,28
H^2O	»	»	»

7. *Acide phosphorique.*

Les combinaisons correspondantes à cet acide n'ont été étudiées par aucun auteur, il était donc intéressant de savoir si elles étaient possibles; elles existent non seulement, mais elles sont encore très faciles à obtenir.

Pour elles, j'ai encore suivi le même mode opératoire, c'est-à-dire dissolution dans l'acide phosphorique étendu de l'hydrate d'acide hypovanadique.

Cette solubilité se fait avec facilité et m'a permis d'obtenir deux phosphates, bien définis et parfaitement cristallisés.

Les dissolutions de V^2O^4 , $2H^2O$ dans l'acide phosphorique sont bleues. J'ai fait deux de ces dissolutions, l'une en présence d'une faible quantité d'acide et l'autre en présence d'un excès.

Mises à évaporer dans le vide, la moins riche en acide dépose des cristaux bleu très clair. Ils sont groupés en rayonnement autour d'un centre commun et répondent à la formule



ainsi que le prouve l'analyse suivante :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
V^2O^4	29,74	30,38	29,41
P^2O^5	50,90	50,27	51,03
H^2O	19,35	19,30	19,54
	99,99	99,95	99,98

Ceux qui se déposent de la solution plus riche en acide phosphorique sont également bleus, mais beaucoup plus beaux que les précédents; ils se présentent sous la forme de grandes aiguilles allongées partant aussi d'un centre commun.

Leur constitution correspond à



En voici l'analyse :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
V^2O^4	21,50	21,30	22,30
P^2O^5	55,18	55,21	54,98
H^2O	23,31	23,46	22,71
	99,99	99,97	99,99

Ces deux phosphates sont très avides d'eau; aussi, malgré les précautions prises, il est difficile de les conserver intacts, ils deviennent très rapidement déliquescents.

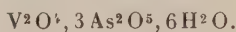
8. *Acide arsénique.*

Une solution concentrée et chaude d'acide arsénique dissout très bien l'hydrate d'acide hypovanadique en donnant une liqueur bleue, qui est d'autant plus foncée qu'il y a plus d'hydrate dissous.

Mise à évaporer, elle dépose au bout de 2 ou 3 jours une matière verte boueuse au milieu de laquelle se trouvent disséminés de petits cristaux bleus.

On débarrasse assez facilement les cristaux de cette matière gommeuse et gélatineuse par deux ou trois lavages rapides avec de l'eau dans laquelle est dissous un peu d'acide arsénique.

On obtient alors après séchage une belle matière bleue cristalline présentant la composition



On a en effet :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
V^2O^4	17,22	17,53	18,22
As^2O^5	71,57	71,20	70,96
H^2O	11,20	11,25	10,80
	99,99	99,98	99,99

Au contact de l'air ces cristaux deviennent assez rapidement verts.

Action de quelques acides organiques sur l'acide hypovanadique.

L'hydrate de tétroxyde de vanadium peut également se combiner avec certains acides organiques pour donner des sels bien définis.

J'ai essayé ces combinaisons avec quelques-uns d'entre eux; voici les résultats que j'ai obtenus.

1. *Acide formique.*

L'acide hypovanadique hydraté est très soluble dans l'acide formique, en donnant une liqueur très limpide et d'un beau bleu d'azur.

Cette liqueur, par évaporation, dépose de petits cristaux microscopiques. Débarrassés de l'eau mère qui les imprègne et séchés soigneusement, ils se présentent avec une belle couleur bleu d'azur.

Ils sont très solubles dans l'eau, même à froid, bien moins solubles dans l'alcool.

Ils ont pour formule



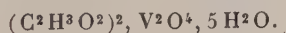
ainsi que le montre l'analyse :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
V^2O^4	56,84	56,38	55,98
CHO^2	30,82	29,28	30,02
H^2O	12,32	14,31	13,98
	<u>99,98</u>	<u>99,97</u>	<u>99,98</u>

2. *Acide acétique.*

J'ai, avec cet acide, obtenu un résultat analogue au précédent. L'hydrate est très soluble dans cet acide étendu et sa dissolution est toujours de couleur bleu d'azur; en revanche, il est presque insoluble dans l'acide acétique concentré et donne à son contact un précipité vert sale.

Mise à évaporer, la dissolution bleue dépose une matière cristalline qui, une fois sèche, a l'aspect d'une poudre très ténue, de couleur bleu verdâtre; sa composition est représentée par



		Analyse.	
		Trouvé.	
	Calculé.	I.	II.
V ² O ⁴	31,55	31,90	32,00
C ² H ³ O ²	44,38	43,12	44,13
H ² O.....	24,06	24,96	23,84
	99,99	99,98	99,97

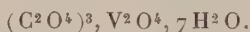
Cet acétate est très peu soluble dans l'eau.

3. Acide oxalique.

L'acide oxalique, lui aussi, se combine avec une extrême facilité à l'acide hypovanadique, avec lequel il donne une dissolution bleu verdâtre.

Mise à évaporer dans le vide, cette dissolution dépose rapidement de beaux prismes allongés pouvant atteindre plusieurs centimètres de longueur. Ils sont également de couleur bleu verdâtre. Ils portent sur leurs faces des stries parallèles et très fines.

L'analyse permet de leur attribuer la formule



		Analyse.	
		Trouvé.	
	Calculé.	I.	II.
V ² O ⁴	29,85	29,12	29,41
C ² O ⁴	47,48	48,10	47,07
H ² O.....	22,66	22,75	23,50
	99,99	99,97	99,98

Un grand nombre d'autres acides organiques peuvent encore se combiner avec l'hydrate V²O⁴, 2H²O.

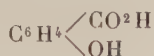
C'est ainsi que l'acide malonique



donne un malonate bleu clair, très bien cristallisé; l'acide succinique



un sel vert; l'acide salicylique



un sel bleu, etc.

CHAPITRE IV.

Étude de quelques sels doubles.

SULFITES DOUBLES ALCALINS.

L'hydrate d'acide hypovanadique possède la propriété de se combiner très facilement avec d'autres sels, pour donner des sels doubles.

Plusieurs de ces sels ont été entrevus et signalés, mais l'étude et la préparation d'un groupe homogène, tel que celui des métaux alcalins, par exemple, n'a pas encore été faite; seuls quelques sels isolés ayant été étudiés jusqu'ici.

C'est précisément une étude systématique des combinaisons de l'acide hypovanadique avec les bases alcalines, en présence de l'acide sulfureux, que j'ai entreprise et que je décris dans ce Chapitre. J'ai obtenu ainsi toute une série de corps nouveaux. Il serait facile de répéter cette étude sur un autre groupe de sels. C'est ce que je fais actuellement avec les sulfates.

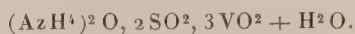
Les recherches les plus récentes sur ces sulfites doubles sont celles de MM. Koppel et Behrendt; ils ont préparé quelques-uns de ces sels ⁽¹⁾.

Ceux qu'ils ont obtenus provenaient de la réduction par

⁽¹⁾ *Ber.*, 3^e série, t. XXXIV, 1901, p. 3929-3936; *Z. anorg. Chem.*, t. XXXV, 1903, p. 154-186.

un courant de gaz sulfureux d'un vanadate alcalin en solution ou suspension dans l'eau.

C'est ainsi qu'en faisant agir l'acide sulfureux sur une solution contenant molécules égales de vanadate d'ammoniaque et d'ammoniaque, et en évaporant ce mélange, tout en continuant l'action du gaz sulfureux, ils virent se déposer un précipité bleu, formé de tables microscopiques en rectangles allongés, qui n'était autre que le sulfite



Avec le potassium et le sodium, ils obtinrent par le même procédé les deux sels



et



Tous les sulfites que j'ai préparés ont été obtenus en partant soit de l'hydrate d'acide hypovanadique, soit de la dissolution bleue.

Je rappelle en passant que cette dissolution est celle d'un sulfite de $\text{V}^2 \text{O}^4$ ayant pour formule



Cet hydrate ou cette dissolution étaient dissous ou mélangés avec les bisulfites alcalins. Ces bisulfites étaient obtenus par la méthode habituelle, c'est-à-dire en décomposant, par un courant prolongé de gaz sulfureux, le carbonate tenu en suspension dans l'eau.

Le mélange des deux dissolutions était alors évaporé lentement sur feu doux ou dans le vide.

Voici les divers résultats obtenus avec chacun des métaux.

1. *Potassium.*

La liqueur bleue en présence du bisulfite de potasse donne très facilement naissance au sulfite double correspondant.

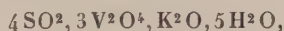
La liqueur, chauffée doucement, ne tarde pas à se troubler en perdant du gaz sulfureux. Avant même d'atteindre l'ébullition elle dépose, sur les parois et le fond du ballon, de petits cristaux bleus dont le nombre croît rapidement à mesure que l'évaporation s'accroît.

Le liquide restant est décanté et mis à refroidir lentement dans une atmosphère desséchante. Au bout de 24 heures, il dépose une couche de cristaux beaucoup plus gros que les précédents, mais ayant exactement, comme on pourra le voir par l'analyse, la même composition.

Si l'on opère à l'ébullition, la formation du sulfite est plus rapide, mais aussi plus tumultueuse. Elle rappelle celle qui accompagne la formation de l'hydrate rose d'acide hypovanadique; les soubresauts violents que subit le ballon en amènent souvent la rupture.

Après le dépôt du sel qui est bleu, la liqueur prend alors une belle teinte verte. Cependant on peut la faire bouillir à nouveau et elle produit encore une nouvelle quantité de cristaux, un peu plus difficilement cependant. Ces cristaux ont même composition que les autres.

Ils sont constitués par une combinaison répondant à la formule



qu'on peut écrire



L'analyse m'a, en effet, donné :

		Trouvé.	
	Calculé.	Petits cristaux.	Gros cristaux.
V^2O^4	53,09	52,90	53,00
SO^2	27,29	27,10	27,00
K^2O	10,03	10,09	10,66
H^2O	9,59	9,90	9,06
	100,00	99,99	99,72

Ce sulfite est lentement soluble à froid, plus rapidement à l'ébullition.

Au bout de quelques semaines ce sel perd sa belle couleur bleue pour devenir vert.

J'ai pu obtenir deux autres composés du même métal en opérant différemment.

Je m'adresse encore au bisulfite de potasse dans lequel je dissous l'hydrate $V^2O^4, 2H^2O$. Cette solubilité, d'ailleurs, n'est pas complète; pour l'achever il suffit de faire passer dans la liqueur un courant de gaz sulfureux; dans ces conditions, au bout de quelques minutes tout est dissous et la liqueur est bleue.

Chauffée lentement, elle dégage d'abord de l'anhydride sulfureux, puis de très petits cristaux bleus apparaissent et recouvrent les parois et le fond du ballon.

En continuant à chauffer, la croûte cristalline augmente assez rapidement, mais les soubresauts violents qui se produisent interrompent forcément l'opération.

Par refroidissement et après 24 heures de repos, j'ai trouvé, dans le fond du ballon et sur les parois, un premier dépôt très abondant de cristaux grenus de couleur bleu clair et, au-dessus d'eux, une couche d'autres cristaux beaucoup plus gros, mais de couleur bleu foncé.

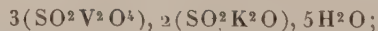
Ces cristaux, beaucoup plus lourds que les petits, ont pu être séparés par simple décantation.

L'analyse m'a montré que j'avais affaire à deux sulfites de composition différente.

Les plus petits correspondent à



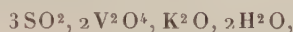
c'est-à-dire



en effet, j'ai trouvé :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
V ² O ⁴	45,43	45,81	44,98
SO ²	29,10	29,27	30,03
K ² O.....	17,25	17,05	16,87
H ² O.....	8,21	7,85	8,10
	99,99	99,98	99,98

Les plus gros renferment



qu'on peut écrire



Voici le résultat de l'analyse :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
V ² O ⁴	50,76	49,96	50,83
SO ²	29,35	29,67	30,46
K ² O.....	14,38	13,98	13,05
H ² O.....	5,50	6,36	5,65
	99,99	99,97	99,99

2. Ammonium.

La préparation du sel double d'ammonium par le premier procédé indiqué précédemment se fait moins facilement que pour le potassium.

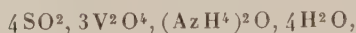
En chauffant le mélange de bisulfite et de liqueur bleue, du gaz sulfureux s'échappe en même temps que la liqueur devient très foncée, presque noire.

Par ébullition, aucun dépôt ne se produit, mais après refroidissement il se forme dans le fond du ballon un dépôt verdâtre, au milieu duquel on aperçoit de beaux cristaux noirs, allongés et brillants.

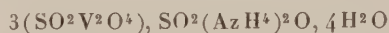
Il est assez facile de les séparer du dépôt verdâtre par

un premier lavage rapide à l'eau distillée qui dissout en grande partie le dépôt sans toucher aux cristaux. On finit ensuite la séparation par un second lavage à l'alcool.

Ces cristaux ont une composition répondant à la formule



qui peut s'écrire



et dont l'analyse m'a donné :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
V^2O^4	56,71	55,50	56,25
SO^2	29,15	28,74	29,43
Amm.....	5,93	6,25	5,72
H^2O	8,20	9,50	8,58
	99,99	99,99	99,98

Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau.

En opérant encore comme précédemment avec l'hydrate $\text{V}^2\text{O}^4, 2\text{H}^2\text{O}$ en présence du bisulfite d'ammoniaque, j'ai pu obtenir un deuxième sel double de couleur bleu verdâtre, bien cristallisé également et ayant pour formule de constitution



Analyse.

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
V^2O^4	29,62	29,67	28,91
SO^2	45,50	45,66	45,72
$(\text{AzH}^+)^2\text{O}$...	18,48	18,66	18,70
H^2O	6,39	6,00	6,65
	99,99	99,99	99,98

Enfin, il est possible d'obtenir un troisième sel, en

partant cette fois de l'hypovanadate d'ammoniaque, qu'on peut précipiter, par exemple, de la liqueur bleue.

Cet hypovanate est traité par l'eau bouillante et par un courant de gaz sulfureux en présence duquel il se dissout complètement.

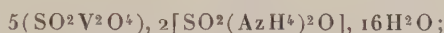
La liqueur est bleu verdâtre; elle est concentrée par l'ébullition. Quand elle est suffisamment réduite, elle commence à déposer à chaud des cristaux dont le nombre va en augmentant par le refroidissement.

Ces cristaux sont également bleu verdâtre, mais ils s'altèrent rapidement en brunissant.

Ils ont pour formule



ou mieux



l'analyse m'a donné en effet :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
V^2O^4	49,82	49,66	49,17
SO^2	26,79	26,66	26,28
$(\text{AzH}^4)^2\text{O}$..	6,22	6,20	6,15
H^2O	17,22	17,47	18,37
	100,05	99,99	99,97

3. *Rubidium.*

Par ébullition, la formation du sulfite double est difficile; mais, au contraire, par évaporation dans le vide, après concentration de la liqueur sur feu doux, elle se réalise très bien.

Au bout de quelques jours, le fond du cristalliseur est tapissé de fines aiguilles fragiles, disposées par rayonnement autour d'un point central ou formant de petites houppes.

Le liquide qui les surmonte est décanté, et elles sont mises à sécher entre des feuilles de papier buvard.

Quand elles sont sèches, elles se présentent sous l'aspect d'une poudre cristalline, gris bleu, dont la composition est donnée par la formule



ou, en mettant en évidence les combinaisons des deux sulfites,



l'analyse m'a, en effet, donné les chiffres :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
V ² O ⁴	21,67	21,90	21,45
SO ²	25,06	24,66	25,83
Rb ² O	48,57	49,12	47,71
H ² O.....	4,07	4,31	5,00
	100,00	99,99	99,99

Ce sel s'altère assez rapidement au contact de l'air.

Par ébullition, le mélange de sulfite de rubidium et d'hydrate V²O⁴, 2H²O ne tarde pas à se troubler.

Il dépose, au bout d'un certain temps et au milieu de violents soubresauts, des cristaux bleu d'azur, très brillants, à reflets moirés.

Ces cristaux constituent un second sulfite double de rubidium et de V²O⁴, ainsi que le montre l'analyse suivante :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
V ² O ⁴	42,45	42,90	41,87
SO ²	24,55	24,02	24,65
Rb ² O	23,78	24,61	23,18
H ² O.....	9,20	8,40	10,27
	99,98	99,93	99,97

analyse qui permet de leur attribuer la formule



qu'on peut écrire

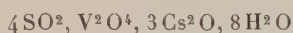


4. *Cæsium.*

Le sel double de cæsium et de tétroxyde de vanadium se prépare exactement de la même façon que celui de rubidium.

Les cristaux eux-mêmes se présentent sous le même aspect et pareillement groupés. Ils sont de couleur gris bleu.

Leur composition correspond à



ou, ce qui revient au même, à



l'analyse m'a donné comme résultat :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
V^2O^4	11,75	11,12	12,42
SO^2	18,13	18,58	18,20
Cs^2O	59,93	60,02	58,41
H^2O	10,19	10,26	10,85
	100,00	99,98	99,88

5. *Thallium.*

Le sulfite double correspondant est un de ceux que j'ai pu obtenir le plus facilement.

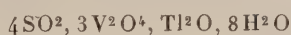
Il suffit de chauffer à peine le mélange de sulfite de thallium et de liqueur bleue pour que, aussitôt, appa-

raissent dans le fond du ballon de petits cristaux très brillants.

L'ébullition est tumultueuse et excessivement violente; elle produit des soubresauts considérables, et il faut prendre des précautions spéciales pour éviter la projection du liquide bouillant.

Ces cristaux sont de couleur bleu vert, très brillants, à reflets moirés.

Ils sont représentés par la formule



qui, développée, s'écrit



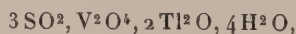
en voici l'analyse :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
V^2O^4	32,07	31,95	32,04
SO^2	37,67	37,82	37,83
Ti^2O	19,37	19,18	19,30
H^2O	10,89	11,18	10,81
	100,00	100,13	99,98

Enfin, par évaporation dans le vide du sulfite de thallium, dans lequel est dissous l'hydrate $\text{V}^2\text{O}^4, 2\text{H}^2\text{O}$, j'ai pu obtenir encore, après quelques jours, un très joli sel de couleur vert émeraude.

Il est constitué par de larges et belles paillettes brillantes ayant exactement l'aspect des paillettes d'acide borique.

La constitution de sa molécule est représentée par la formule brute



qui peut s'écrire



ainsi que le prouve l'analyse :

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
V ² O ⁴	13,03	13,58	12,94
SO ²	15,07	15,42	15,54
Tl ² O.....	66,24	65,17	65,21
H ² O.....	5,65	5,70	6,30
	99,99	99,87	99,99

6. Sodium.

Avec le sodium, l'évaporation dans le vide des deux sulfites ne donne rien; c'est à l'ébullition qu'il faut avoir recours pour obtenir un résultat. L'opération est longue, et il faut concentrer énormément la liqueur pour voir apparaître, par refroidissement, au milieu d'un précipité verdâtre, quelques cristaux noirs isolés.

En ajoutant une nouvelle quantité de liqueur bleue, cristaux et précipité se redissolvent.

La liqueur est alors mise à évaporer jusqu'à consistance sirupeuse.

Après 24 heures de repos, on trouve encore, au milieu d'un dépôt verdâtre, un grand nombre de très beaux cristaux noirs, brillants, et qu'il est facile de séparer du dépôt vert, comme nous avons eu l'occasion de le faire pour le sel d'ammonium.

La composition de ces cristaux noirs est représentée par la formule



ou, ce qui revient au même,



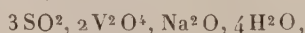
<i>Analyse.</i>		Trouvé.	
		I.	II.
V ² O ⁴	63,26	62,92	63,46
SO ²	29,26	30,00	29,28
Na ² O.....	4,72	4,92	4,81
H ² O.....	2,74	2,05	2,43
	99,98	99,89	99,98

Ces cristaux sont insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante.

Ici encore il est facile d'obtenir un deuxième sulfite, en partant de l'hydrate V²O⁴, 2H²O.

Mais le sel qui prend naissance a un tout autre aspect que le précédent; il est cristallisé, mais, au lieu d'être noir, il est vert clair.

L'analyse le représente par la formule



c'est-à-dire par



<i>Analyse.</i>		Trouvé.	
		I.	II.
V ² O ⁴	50,45	49,85	50,86
SO ²	29,17	29,72	30,13
Na ² O.....	9,42	8,96	9,16
H ² O.....	10,94	11,45	9,84
	99,98	99,98	99,99

Légèrement soluble dans l'eau froide.

7. *Lithium.*

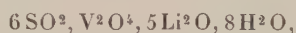
Le sulfite double de lithium est un des plus difficiles à obtenir.

L'ébullition, même prolongée, du mélange de sulfite et de liqueur bleue ne donne rien.

Dans le vide, au contraire, au bout d'une quinzaine de jours, il se forme, au fond du cristalliseur, une croûte microcristalline bleu clair, qu'il faut avoir soin de recueillir avant que la liqueur soit trop évaporée.

En effet, si l'on pousse trop loin cette évaporation, on ne tarde pas à voir apparaître, de place en place, des champignons blancs, qui rapidement envahissent tout le cristalliseur. Ils sont constitués par un mélange de lithine et de sulfite de lithine impur.

Les cristaux, en revanche, ont la composition suivante :



ou encore



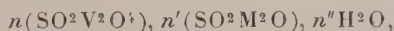
Analyse.

	Calculé.	Trouvé.	
		I.	II.
V^2O^4	19,66	18,54	19,20
SO^2	45,49	46,80	46,09
Li^2O	17,77	18,02	17,43
H^2O	17,06	16,62	17,26
	<u>99,98</u>	<u>99,98</u>	<u>99,98</u>

Comme on le voit, la série de ces sulfites constitue un groupe important. Ils ont encore la couleur générale des sels d'acide hypovanadique, c'est-à-dire bleus ou verts.

Nous trouvons cependant deux exceptions : l'une pour un des sels d'ammonium et l'autre pour un de ceux de sodium ; ces deux sulfites, en effet, sont noirs, mais il est bon d'ajouter que les dissolutions de ces sels sont colorées en bleu.

Tous peuvent être représentés par la formule type suivante :



dans laquelle M est remplaçable par un métal alcalin quelconque, n , n' et n'' indiquant le nombre de chacun des sulfites simples qui se combinent pour donner le sulfite double.

ADDITION.

**Mesure de la quantité de chaleur mise en jeu dans
la transformation isomérique de l'acide
hypovanadique hydraté.**

Au cours de l'impression de ce présent travail, j'ai pu achever la première série des déterminations thermochimiques que j'avais entreprises en vue de déterminer la quantité de chaleur qui accompagne la transformation isomérique de l'acide hypovanadique hydraté. J'en donne ici les résultats :

Cette mesure ne peut se faire rigoureusement qu'à la seule condition d'arriver dans les deux cas à un même état final.

Nous avons vu qu'il nous est possible (1) d'atteindre ce même état final, après neutralisation par la potasse ou la soude, de l'acide sulfurique correspondant aux deux sulfates en dissolution bleu et vert, provenant le premier de l'hydrate rose et le deuxième de l'hydrate vert. Malheureusement, cet état final ne se produit qu'au bout d'un temps plus ou moins long, variable pour chaque forme, et dans tous les cas impossible à mesurer dans le calorimètre.

Pour réaliser cette détermination, j'ai profité de la grande solubilité dans un excès de potasse de l'hypovanadate qui prend naissance; et, au lieu d'ajouter la quantité théorique de potasse nécessaire pour saturer exactement l'acide sulfurique contenu dans la liqueur, j'en ai ajouté le double.

(1) Voir p. 19.

En opérant ainsi les résultats sont comparables, puisque dans chaque milieu nous procédons rigoureusement de la même façon, et en présence des mêmes quantités de chacun des corps en réaction, c'est-à-dire eau, acide sulfurique, acide hypovanadique et potasse.

La réaction est complètement terminée en 3 ou 4 minutes. Les liqueurs finales sont limpides et incolores, et, dans l'une comme dans l'autre, il n'est plus possible de distinguer ou de faire naître une particularité quelconque.

Les différentes réactions essayées sur elles s'accomplissent désormais rigoureusement de la même façon avec un parallélisme frappant, aussi bien au point de vue thermochimique qu'au point de vue coloration.

L'état final est le même, la molécule est redevenue identique à elle-même.

Toutes les mesures ont été faites dans les proportions suivantes :

300^{cm}³ de liqueur acide,
300^{cm}³ de liqueur basique,

l'une et l'autre ayant les compositions indiquées plus haut.

Voici les résultats obtenus :

La quantité de chaleur provenant de la combinaison du sulfate bleu avec la potasse dégage

$$+16^{\text{cal}},92;$$

ce nombre est la moyenne des quatre nombres trouvés dans les diverses expériences :

$$+16,82, \quad +16,98, \quad +17,02, \quad +16,89.$$

Celle correspondant au sulfate vert est de

$$18^{\text{cal}},56,$$

moyenne de

$$+18,64, \quad +18,49, \quad +18,62, \quad +18,59.$$

La chaleur correspondant à la transformation isomé-

rique elle-même est égale à la différence de ces deux quantités de chaleur, c'est-à-dire à

$$1^{\text{cal}}, 64.$$

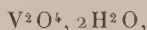
Nous pouvons alors conclure : que l'acide hypovanadique, sous sa forme instable rose, dégage, pour se transformer sous sa forme stable verte, une quantité de chaleur égale à $1^{\text{cal}}, 64$.

CONCLUSIONS.

Les principaux résultats acquis au cours de ce travail sont les suivants :

1° Pour l'acide hypovanadique :

J'ai trouvé un nouvel hydrate cristallisé de cet acide répondant à la formule



et j'ai indiqué un moyen très pratique et facile permettant d'obtenir cet hydrate en aussi grande quantité qu'on le désire.

Ceci est d'une grande importance; cet hydrate étant très soluble dans les acides, cela m'a permis de préparer et d'isoler une grande quantité de sels nouveaux.

2° J'ai découvert et étudié une modification isomérique de cet hydrate, et j'ai montré que cette modification isomérique persistait dans les sels qui en dérivent.

3° J'ai combiné cet hydrate rose avec les divers acides et j'ai obtenu ainsi les nouveaux sels suivants :

A. — *Acides hydrogénés.*

$\text{VO}^2\text{Cl}^2, 8\text{H}^2\text{O}$ vert foncé

$\text{VO}^2\text{Br}^2, 5\text{H}^2\text{O}$ vert

L'iodure en dissolution.

J'ai montré que ces sels, comme ceux correspondants de cobalt, changent de couleur en présence d'un excès des hydracides qui leur ont donné naissance.

Ces changements de couleur sont dus à la formation de sels intermédiaires, qui sont des chlorhydrates de chlorure, bromhydrate de bromure et iodhydrate d'iodure.

L'eau ramène les dissolutions à leur couleur primitive.

B. — *Acides oxygénés.*

a. Acide sulfureux :

$V^2O^4, SO^2, 4,5 H^2O...$	vert foncé
$V^2O^4, 2SO^2, 6 H^2O...$	bleu
$V^2O^4, 2SO^2, 8 H^2O...$	bleu
$V^2O^4, 2SO^2, 16 H^2O...$	bleu ciel
$V^2O^4, 2SO^2, n H^2O...$	solution bleue
$2V^2O^4, 3SO^2, 10 H^2O...$	bleu clair

b. Acide sélénieux :

$V^2O^4, 2SeO^2, 4 H^2O...$	bleu très clair
-----------------------------	-----------------

c. Acide sulfurique :

$V^2O^4, SO^3, 3 H^2O...$	bleu très intense
$V^2O^4, 2SO^3, 5 H^2O...$	bleu intense
$V^2O^4, 2,5SO^3, 9 H^2O...$	bleu d'azur
$V^2O^4, 3SO^3, 10 H^2O...$	bleu turquoise
$V^2O^4, 3,5SO^3, 10 H^2O...$	bleu vert
$V^2O^4, 4,5SO^3, 11 H^2O...$	bleu clair
$V^2O^4, 5SO^3, 12 H^2O...$	bleu très clair

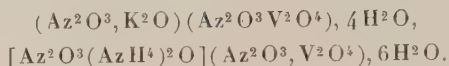
d. Acide sélénique :

$V^2O^4, 3,5SeO^3, 7 H^2O,$
$V^2O^4, 5SeO^3, 10 H^2O.$

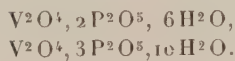
e. Acide azotique :

Avec cet acide je n'ai pu obtenir aucune combinaison.

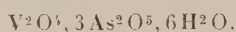
f. Acide azoteux :



g. Acide phosphorique :



h. Acide arsénique :

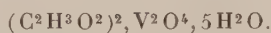


C. — Acides organiques.

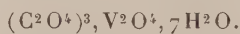
i. Acide formique :



j. Acide acétique :



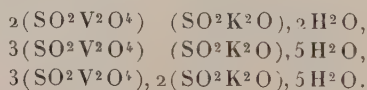
k. Acide oxalique :



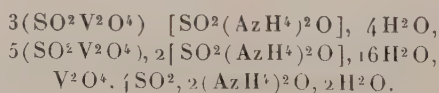
Sels doubles.

Sulfites doubles alcalins :

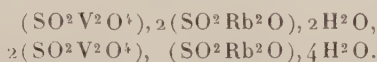
1° Potassium :



2° Ammonium :



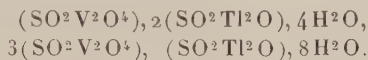
3° Rubidium :



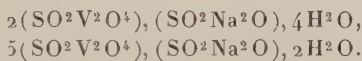
4° Cæsium :



5° Thallium :



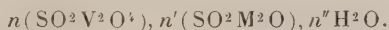
6° Sodium :



7° Lithium :



Tous ces sels peuvent être représentés par la formule générale



Vu et approuvé :

Paris, le 5 février 1908,

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 5 février 1908,

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Spectroscopie.

Vu et approuvé :

Paris, le 5 février 1908,

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 5 février 1908,

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS.

41190

Quai des Grands-Augustins, 55.
